



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11253970 A**(43) Date of publication of application: **21.09.99**

(51) Int. Cl

**C02F 1/72**  
**B01J 23/22**  
**B01J 23/26**  
**B01J 23/28**  
**B01J 23/30**  
**B01J 23/34**  
**B01J 23/42**  
**B01J 23/44**  
**B01J 23/46**  
**B01J 23/46**  
**B01J 23/50**  
**B01J 23/52**  
**B01J 23/745**  
**B01J 23/75**  
**B01J 23/755**  
**C02F 1/58**  
**C02F 1/74**  
**C02F 1/78**

(21) Application number: **10065122**(22) Date of filing: **16.03.98**(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**

(72) Inventor: **IIDA KOZO**  
**OKINO SUSUMU**  
**NOJIMA SHIGERU**  
**IWASHITA KOICHIRO**

**(54) REMOVAL OF ORGANIC CHLORINE COMPOUND IN DRAINAGE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remove organic chlorine compounds including dioxins in drainage by a method in which, in the removal of organic chlorine compounds contained in drainage, raw water added with an oxidizing agent is treated in the presence of a catalyst.

**SOLUTION:** When organic chlorine compounds contained in drainage from industrial waste and facilities for

industrial waste are removed, raw water added with an oxidizing agent is treated in the presence of a catalyst. The oxidizing agent selected from peroxides, ozone, and air, and the catalyst is selected from elements of Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag, Fe, Co, Ni, V, Cr, Mn, or the like. In a removing apparatus, a substance in which the catalyst is supported on a carrier is packed in a treatment tube, and the raw water is introduced into the tube. In the treatment, the oxidizing agent is added into the raw water by dissolution or the like.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-253970

(43)公開日 平成11年 (1999) 9月21日

(51)Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C O 2 F 1/72		C O 2 F 1/72	Z
B O 1 J 23/22		B O 1 J 23/22	M
23/26		23/26	M
23/28		23/28	M
23/30		23/30	M

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-65122	(71)出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22)出願日	平成10年 (1998) 3月16日	(72)発明者	飯田 耕三 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者	沖野 進 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者	野島 繁 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(74)代理人	弁理士 光石 俊郎 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】排水中の有機塩素化合物除去方法

(57)【要約】

【課題】 一般産業廃棄物や産業廃棄物の処理施設からの排水及び廃棄物最終処分場浸出水に含まれるダイオキシン, P C B, 塩素系農薬等の有機塩素化合物の除去方法を提供する。

【解決手段】 排水中に含まれる有機塩素化合物の除去方法であって、被処理水中に酸化剤を添加し触媒の存在下に処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排水中に含まれる有機塩素化合物の除去方法であって、

被処理水中に酸化剤を添加し触媒の存在下に処理することを特徴とする排水中の有機塩素化合物除去方法。

【請求項2】 請求項1において、

上記酸化物が、過酸化水素、オゾン、酸素、空気のうち少なくとも一種以上であり、上記触媒がPt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag, Fe, Co, Ni, V, Cr, Mn, Ti, Al, Si, Zr, Mo, Wの少なくとも一種以上の元素からなることを特徴とする排水中の有機塩素化合物除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一般産業廃棄物や産業廃棄物の処理施設からの排水及び廃棄物最終処分場浸出水に含まれるダイオキシン、PCB、塩素系農薬等の有機塩素化合物の除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来より、廃棄物処理施設からの排水は、COD、BOD成分除去のための生物処理や凝集沈殿処理によるSS分、重金属の除去が行われ、pH調整をして放流されている。

【0003】 近年廃棄物処理施設からのダイオキシン類の排出が問題となっており、各方面で生成の抑制、ガスのダイオキシン類の除去方法について検討がなされている。

【0004】 しかしながら、排水中に含まれるダイオキシン類の除去については、まだ効果的な除去方法が確立されておらず、有効な除去方法の確立が望まれている。本発明は、上記問題に鑑み、排水中のダイオキシン類をはじめとする有機塩素化合物の効果的な除去方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決する本発明の【請求項1】の発明は、排水中に含まれる有機塩素化合物の除去方法であって、被処理水中に酸化剤を添加し触媒の存在下に処理することを特徴とする。

【0006】 【請求項2】の発明は、請求項1において、上記酸化物が、過酸化水素、オゾン、酸素、空気のうち少なくとも一種以上であり、上記触媒がPt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag, Fe, Co, Ni, V, Cr, Mn, Ti, Al, Si, Zr, Mo, Wの少なくとも一種以上の元素からなることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の排水中の有機塩素化合物除去方法の実施形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0008】 本発明の排水中の有機塩素化合物除去方法は、一般産業廃棄物や産業廃棄物の処理施設等からの排

水中に含まれる有機塩素化合物の除去方法であって、被処理水中に酸化剤を添加し触媒の存在下に処理するものである。

【0009】 ここで、本発明で上記酸化物とは、過酸化水素、オゾン、酸素、空気のうち少なくとも一種以上から選ばれてなるものである。また、本発明で触媒とは、Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag, Fe, Co, Ni, V, Cr, Mn, Ti, Al, Si, Zr, Mo, Wの少なくとも一種以上の元素から選ばれてなるものである。

【0010】 上記除去装置は、担体に触媒を担持させたものを処理管に充填し、該処理管内に被処理水を導入するものであるが、処理に際しては被処理水に酸化剤を溶解等により添加している。ここで、触媒を担持させる担体は公知のものを用いることができ、本発明は何等限定されるものではないが、例えばTiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>等を挙げることができる。また、担持量は触媒の種類に応じて変動するが担体に対して触媒を0.1~5重量%程度担持するようにしている。

【0011】 処理する場合の温度は30℃以上が好ましく、また酸化剤にオゾン、酸素、空気等の気体を用いる場合は、排水中への酸化剤の溶解を促進するため大気圧以上の加圧下で処理するのが望ましい。この場合単独の場合や併用する場合において、排水が沸騰しない程度の条件とするのが望ましい。

【0012】 本発明によれば、被処理水に添加した酸化剤中の酸素が触媒粒子の表面に活性化状態で吸着し、その酸素によってダイオキシン類等の有機塩素系化合物が効果的に酸化除去される。なお、触媒が存在しない場合には、後述する実施例に示すように、酸化剤とダイオキシン類の有機塩素系化合物との反応が極めて遅くなり、処理効果が発現されないものとなる。

【0013】

【実施例】 以下、本発明の効果を示す実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0014】 <実施例1> 担体TiO<sub>2</sub>にPtを0.1重量% (as Pt)を担持した直径1.5mmのペレット30mlを触媒として用意し、直径20mmのガラス管状容器に充填した。一方、ダイオキシン類が10ng/l含まれる排水を被処理水とし、該被処理水中に、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (過酸化水素)を200ppm添加し、50℃の条件で30ml/hの供給量で上記触媒を充填したガラス管状容器中に通過させ、排水中の有機塩素化合物を除去した。除去後の被処理水中のダイオキシン類を測定したところ0.1ng/lに減少していた。

【0015】 <実施例2~6> 担体TiO<sub>2</sub>にPtの代わりにPd, Rh, Ir, Au, Agを各々0.1重量% (as Pt)を担持した直径1.5mmのペレット30mlを触媒として用意し、直径20mmのガラス管状容器に充

填した以外は実施例1と同様に操作した。

【0016】＜実施例7～14＞担体 $\text{TiO}_2$ にPtの代わりにFe5重量% (as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、Co5重量% (as  $\text{CoO}$ )、Ni5重量% (as  $\text{NiO}$ )、V5重量% (as  $\text{V}_2\text{O}_5$ )、Cr5重量% (as  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、Mn5重量% (as  $\text{MnO}_2$ )、Mo5重量% (as  $\text{MoO}_3$ )、W重量% (as  $\text{WO}_3$ )を各々担持した直径1.5mmのペレット30mlを触媒として用意し、直径20mmのガラス管状容器に充填した以外は実施例1と同様に操作した。

【0017】＜実施例15～18＞担体 $\text{TiO}_2$ の代わりに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ を用意し、Pt0.1重量% (as Pt)を各々担持した直径1.5mmのペレット30mlを触媒として用意し、直径20mmのガラス管状容器に充填した以外は実施例1と同様に操作した。

【0018】＜実施例19～21＞酸化剤として $\text{H}_2\text{O}_2$ の代わりに、25atmの圧力下において、 $\text{O}_2$ 、10g/ $\text{Nm}^3$ の濃度の $\text{O}_3/\text{O}_2$ 、空気を各々被処理水に溶解させ、該圧力下で触媒を通過させた。

【0019】＜比較例1＞実施例1において、触媒を用いない以外は実施例1と同様に操作した。

【0020】＜実施例22～39＞実施例1～18で用いた触媒を用い、ダイオキシンの代わりにPCBを20ng/l溶解させた被処理水の処理を行った。

【0021】＜比較例2＞実施例22において、触媒を用いない以外は実施例22と同様に操作した。

【0022】以上のその結果を「表1」に示す。

【0023】

【表1】

	触媒	処理液	酸化剤	入口濃度 (ng/l)	処理後濃度 (ng/l)
実施例-1	Pt(0.1)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.1
実施例-2	Pd(0.1)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.2
実施例-3	Rh(0.1)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.1
実施例-4	Ir(0.1)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.2
実施例-5	Au(0.1)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.2
実施例-6	Ag(0.1)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.1
実施例-7	Fe(5)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.6
実施例-8	Co(5)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.5
実施例-9	Ni(5)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.5
実施例-10	V(5)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.5
実施例-11	Cr(5)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.4
実施例-12	Mn(5)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.4
実施例-13	Mo(5)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.4
実施例-14	W(5)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.7
実施例-15	Pt(0.1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.1
実施例-16	Pt(0.1)/ $\text{SiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.1
実施例-17	Pt(0.1)/ $\text{ZrO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.1
実施例-18	Pt(0.1)/ $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	0.1
実施例-19	Pt(0.1)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{O}_2$	10	1
実施例-20	Pt(0.1)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	$\text{O}_3/\text{O}_2$	10	0.6
実施例-21	Pt(0.1)/ $\text{TiO}_2$	ダイオキシン	空気	10	3
実施例-22	Pt(0.1)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	0.3
実施例-23	Pd(0.1)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	0.4
実施例-24	Rh(0.1)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	0.3
実施例-25	Ir(0.1)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	0.3
実施例-26	Au(0.1)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	0.4
実施例-27	Ag(0.1)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	0.3
実施例-28	Fe(5)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	1.2
実施例-29	Co(5)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	1.3
実施例-30	Ni(5)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	1.5
実施例-31	V(5)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	1.2
実施例-32	Cr(5)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	1.1
実施例-33	Mn(5)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	1
実施例-34	Mo(5)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	2
実施例-35	W(5)/ $\text{TiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	2.5
実施例-36	Pt(0.1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	0.2
実施例-37	Pt(0.1)/ $\text{SiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	0.2
実施例-38	Pt(0.1)/ $\text{ZrO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	0.2
実施例-39	Pt(0.1)/ $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	0.2
比較例-1	-	ダイオキシン	$\text{H}_2\text{O}_2$	10	10
比較例-2	-	PCB	$\text{H}_2\text{O}_2$	20	20

【0024】「表1」に示すように、触媒が存在しない場合には、ダイオキシン類及びPCBの除去効果が全く発現されないが、触媒の存在する場合には、ダイオキシン類及びPCBが除去され、本発明の有効性を確認した。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、排水

中に含まれる有機塩素化合物の除去方法であって、被処理水中に酸化剤を添加し触媒の存在下に処理するので、ダイオキシン類及びPCBの効果的な除去が可能となる。また、上記酸化物が、過酸化水素、オゾン、酸素、空気のうちの少なくとも一種以上であり、上記触媒がPt、Pd、Rh、Ir、Au、Ag、Fe、Co、Ni、V、Cr、Mn、Ti、Al、Si、Zr、Mo、

Wの少なくとも一種以上の元素からなるものは、除去効

率が高いものとなる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 23/34  
23/42  
23/44  
23/46

B 0 1 J 23/34  
23/42  
23/44  
23/46

M

M

M

M

3 1 1

3 1 1 M

23/50

23/50

M

23/52

23/52

M

23/745

C 0 2 F 1/58

Z A B A

23/75

1/74

Z

23/755

1/78

C 0 2 F 1/58

Z A B

B 0 1 J 23/74

3 0 1 M

1/74

3 1 1 M

1/78

3 2 1 M

(72) 発明者 岩下 浩一郎

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内